

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

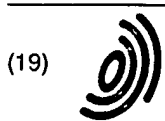
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 634 165 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
24.09.1997 Bulletin 1997/39

(51) Int. Cl.⁶: A61K 7/13

(21) Numéro de dépôt: 94401613.8

(22) Date de dépôt: 12.07.1994

(54) Composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant un para-aminophénol, un méta-aminophénol et un para-aminophénol 2-substitué

Oxidationsfärbemittel für keratinische Fasern enthaltend einen para-Aminophenol, einen meta-Aminophenol und einen 2-substituierten para-Aminophenol

Oxidative dyeing composition for keratinous fibers containing a para-aminophenol, a meta-aminophenol and a 2-substituted para-aminophenol

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL
PT SE

(30) Priorité: 13.07.1993 FR 9308617

(43) Date de publication de la demande:
18.01.1995 Bulletin 1995/03

(73) Titulaire: L'OREAL
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• Cotteret, Jean
F-78480 Verneuil-sur-Seine (FR)

• Audousset, Marie Pascale
F-92300 Levallois-Perret (FR)
• Lagrange, Alain
F-77700 Coupvray (FR)
• Vandenbosche, Jean-Jacques
F-93279 Sevrans (FR)

(74) Mandataire: Bulle, Françoise
Bureau D.A. Casalonga-Josse
Morassistrasse 8
80469 München (DE)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 359 618 EP-A- 0 395 837

EP 0 634 165 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention est relative à une composition de teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines, comprenant, en association, au moins un para-aminophénol, au moins un 5-aminophénol 2-substitué et au moins un para-aminophénol 2-substitué, et au procédé de teinture utilisant une telle composition et mettant en oeuvre la révélation par un agent oxydant.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, en particulier des ortho- ou paraphénylènediamines, des ortho- ou para-aminophénols, généralement appelés "bases d'oxydation", et des coupleurs encore appelés modificateurs de coloration, plus particulièrement des méta-phénylènediamines aromatiques, des méta-aminophénols et des méta-diphénols, qui permettent de modifier et d'enrichir de reflets les colorations "de fond" obtenues par les produits de condensation des bases d'oxydation.

On recherche, dans le domaine de la teinture capillaire d'oxydation, des précurseurs de colorants d'oxydation ainsi que des coupleurs qui permettent de conférer aux cheveux une coloration ayant une résistance satisfaisante à la lumière, aux lavages, aux intempéries, à la transpiration et aux différents traitements que peuvent subir les cheveux, et d'obtenir un large éventail de nuances de coloration.

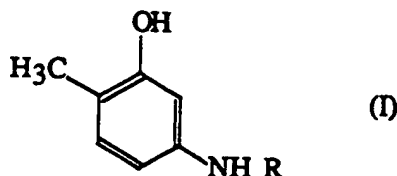
Le 3-méthyl para-aminophénol ainsi que son utilisation dans des compositions tinctoriales pour fibres kératiniques en association avec le 2-méthyl 5-aminophénol à titre de coupleur et la para-phénylènediamine ou le 2,5-diaminotoluène, sont connus et décrits dans le brevet US-4.883.656.

Cependant, une telle association ne procure pas, après application sur les fibres kératiniques, une coloration suffisamment résistante.

La demanderesse vient de découvrir, ce qui fait l'objet de l'invention, que l'utilisation du 3-méthyl para-aminophénol, du 2-méthyl para-aminophénol et/ou du 2-hydroxyméthyl para-aminophénol à titre de précurseurs de colorants d'oxydation, en association avec, à titre de coupleur, au moins un 5-aminophénol substitué en position 2 choisi parmi les 2-méthyl 5-aminophénols de formule (I) définie ci-après et, à titre de précurseur de colorant d'oxydation, au moins un autre para-aminophénol substitué en position 2 par un substituant différent de méthyle et hydroxyméthyle, permet d'obtenir, en présence d'un agent oxydant, en milieu acide ou alcalin, après application sur les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, des colorations aux nuances chaudes et cuivrées et présentant une bonne résistance à la lumière, aux lavages, aux intempéries, à la transpiration et aux différents traitements que peuvent subir les cheveux.

La présente invention a donc pour objet une composition de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins un précurseur de colorant d'oxydation choisi parmi le 3-méthyl para-aminophénol, le 2-méthyl para-aminophénol et le 2-hydroxyméthyl para-aminophénol, et leurs sels d'addition avec un acide;
- au moins un coupleur choisi parmi les 2-méthyl 5-aminophénols de formule (I) ci-après :



dans laquelle R désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou éthyle, ou un groupement β -hydroxyéthyle ou γ -hydroxypropyle, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide; et

- au moins, à titre de précurseur de colorant d'oxydation, un para-aminophénol 2-substitué de formule (II) ci-après, ou l'un de ses sels d'addition avec un acide.

L'invention a également pour objet un agent de teinture à plusieurs composants, dont le premier composant contient les précurseurs de colorants d'oxydation et les coupleurs définis ci-dessus et le deuxième composant un agent oxydant.

Un autre objet de l'invention porte sur la composition prête à l'emploi, contenant les différents agents utilisés pour la teinture des fibres kératiniques définis ci-dessus et un agent oxydant, en milieu alcalin ou acide.

L'invention vise également un procédé de teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur ces fibres :

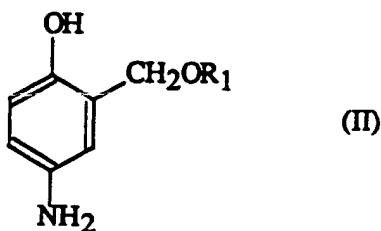
- au moins un précurseur de colorant d'oxydation choisi parmi le 3-méthyl para-aminophénol, le 2-méthyl para-aminophénol et le 2-hydroxyméthyl para-aminophénol, et leurs sels d'addition avec un acide;
- au moins un coupleur choisi parmi les 2-méthyl 5-aminophénols de formule (I) ci-dessus, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide;
- 5 - au moins, à titre de précurseur de colorant d'oxydation, un para-aminophénol 2-substitué de formule (II) ci-après, ou l'un de ses sels d'addition avec un acide;

la couleur étant révélée à pH acide ou alcalin, à l'aide d'un agent oxydant.

Selon l'invention et parmi les trois précurseurs de type para-aminophénol sus-mentionnés, le 3-méthyl p-aminophénol est préféré.

Parmi les coupleurs mentionnés ci-dessus, le 2-méthyl 5-aminophénol, le 2-méthyl 5-N(β-hydroxyéthyl)aminophénol, le 2-méthyl 5-méthylaminophénol et le 2-méthyl 5-éthylaminophénol sont préférés pour être utilisés selon l'invention.

Les para-aminophénols 2-substitués utilisés selon l'invention, répondent à la formule (II) ci-après :



dans laquelle R₁ représente un radical alkyle en C₁-C₆, hydroxyalkyle en C₁-C₆, polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, halogénoalkyle en C₁-C₆, aminoalkyle en C₂-C₄ ou aminoalkyle en C₂-C₄ dont l'amine peut être mono- ou disubstituée par un groupement alkyle en C₁-C₄ ou substituée par un groupement dihydroxyalkyle en C₃-C₄.

Ces composés peuvent être utilisés sous forme libre ou salifiée.

Parmi les composés de formule (II) ci-dessus, on peut en particulier citer :

- le 2-méthoxyméthyl para-aminophénol,
- le 2-éthoxyméthyl para-aminophénol,
- le 2-n-propyloxyméthyl para-aminophénol,
- 35 - le 2-isopropyloxyméthyl para-aminophénol,
- le 2-(β-hydroxyéthoxy)méthyl para-aminophénol,
- le 2-[(2',2'-trifluoroéthoxy)méthyl]para-aminophénol, ainsi que leurs sels.

Le 2-méthoxyméthyl para-aminophénol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide est plus particulièrement préféré.

Selon le procédé conforme à l'invention, on applique sur les fibres kératiniques humaines, au moins une composition (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture:

- au moins un précurseur de colorant d'oxydation choisi parmi le 3-méthyl para-aminophénol, le 2-méthyl para-aminophénol, le 2-hydroxyméthyl para-aminophénol, et leurs sels;
- au moins un coupleur choisi parmi les 2-méthyl 5-aminophénols de formule (I) ci-dessus et leurs sels;
- au moins un para-aminophénol 2-substitué de formule (II) définie ci-dessus, ou l'un de ses sels;

la couleur étant révélée en milieu acide ou alcalin, à l'aide d'un agent oxydant ajouté juste au moment de l'emploi à la composition (A) ou présent dans une composition (B) appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture ou "kits", à plusieurs compartiments, permettant de mettre en oeuvre le procédé indiqué ci-dessus.

Un tel kit de teinture comporte au moins deux compartiments, dont le premier renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et le second renferme la composition (B) comprenant un agent oxydant dans un milieu approprié pour la teinture.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Les sels d'acide utilisés selon l'invention sont choisis de préférence parmi les chlorhydrates, les sulfates, les bromhydrates et les tartrates.

Le 3-méthyl para-aminophénol, le 2-méthyl para-aminophénol et le 2-hydroxyméthyl para-aminophénol ou leurs sels, sont présents à une concentration totale de 0,01 à 4% en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et de préférence de 0,1 à 2% en poids.

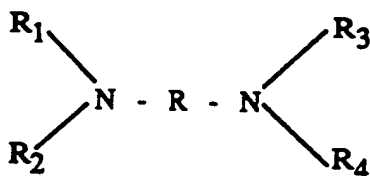
Les 2-méthyl 5-aminophénols de formule (I) ainsi que leurs sels, représentent au total de 0,05 à 5% en poids du poids total de la composition tinctoriale, et de préférence de 0,1 à 3,5% en poids.

Les para-aminophénols 2-substitués de formule (II) représentent de 0,05 à 4% en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et de préférence de 0,2 à 2% en poids.

L'ensemble précurseurs de colorants d'oxydation et coupleurs selon l'invention, représente de 0,15 à 10% en poids, et de préférence de 0,4 à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition.

L'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

La composition (A), qui renferme l'association des colorants telle que décrite ci-dessus, peut avoir un pH compris entre 3 et 10,5, qui peut être ajusté à la valeur choisie au moyen d'agents alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques, tels que l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines, par exemple les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium, les composés de formule :



dans laquelle :

R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄;
R₁, R₂, R₃ et R₄, simultanément ou indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄;

ou d'agents acidifiants classiques, tels que les acides minéraux ou organiques, par exemple les acides chlorhydrique, tartrique, citrique et phosphorique.

Le pH de la composition (B) renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus, est tel qu'après un mélange avec la composition (A), le pH de la composition appliquée sur les fibres kératiniques humaines varie de préférence entre 3 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée à l'aide d'agents acidifiants ou éventuellement alcalinisants bien connus de l'état de la technique, tels que décrits ci-dessus.

La composition oxydante (B) est de préférence constituée par une solution d'eau oxygénée.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé de teinture de l'invention, on mélange au moment de l'emploi la composition tinctoriale (A) décrite ci-dessus avec une solution oxydante en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques humaines et on laisse poser pendant 5 à 40 minutes, de préférence 15 à 30 minutes, après quoi on les rince, les lave au shampoing, on les rince à nouveau et on les sèche.

Selon l'invention, les compositions tinctoriales peuvent contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, d'autres coupleurs et/ou des colorants directs, notamment en vue de nuancer ou d'enrichir en reflets les colorations apportées par les précurseurs de colorants d'oxydation.

Ces coupleurs sont bien connus en eux-mêmes et sont choisis parmi les composés benzéniques portant au moins 2 substitutions hydroxy et/ou amino éventuellement modifiées en position méta l'une par rapport à l'autre et différents des 2-méthyl 5-aminophénols de formule (I), ainsi que leurs sels; l' α -naphtol; les dérivés indoliques; les coupleurs possédant un groupement méthylène actif, tels que les composés β -cétoniques; les pyrazolones, ainsi que leurs sels.

Les colorants directs sont de préférence des colorants azoïques, anthraquinoniques ou des dérivés nitrés de la série benzénique.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention contiennent également dans leur forme de réalisation préférée, des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges. Parmi ces agents tensio-actifs, on peut citer les alkylbenzènesulfonates, les alkylnaphtalènesulfonates, les sulfates, les éthersulfates et les sulfonates d'alcools gras, les alkylpolyglycosides, les sels d'ammonium quaternaire, tels que le bromure de triméthylcétylammonium, le bromure de cétypyridinium, les éthanolamides d'acides gras éventuellement oxyéthylénés, les acides, alcools et amines polyoxyéthylénés, les alcools gras polyglycérolés, les alkylphénols polyoxyéthylénés ou polyglycérolés, ainsi que les alkylsulfates polyoxyéthylénés.

Ces agents tensio-actifs sont présents dans les compositions conformes à l'invention dans des proportions comprises entre 0,5 et 55 % en poids, et de préférence entre 2 et 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Ces compositions peuvent également contenir des solvants organiques pour solubiliser les composants qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. Parmi ces solvants, on peut citer à titre d'exemple, les alcools inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol; le glycérol; les glycols ou éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 1 et 40 % en poids, et en particulier entre 5 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents épaississants que l'on peut ajouter dans les compositions conformes à l'invention, peuvent être choisis parmi l'alginate de sodium, la gomme arabique, les polymères d'acide acrylique éventuellement réticulés, les dérivés de cellulose, les hétérobiopolysaccharides tels que la gomme de xanthane, on peut également utiliser des agents épaississants minéraux tels que la bentonite.

Ces agents épaississants sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 et 5 %, et en particulier entre 0,2 et 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents antioxydants qui peuvent être présents dans les compositions sont choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl hydroquinone, la tertibutyl hydroquinone et l'acide homogentisique.

Ces agents antioxydants sont présents dans la composition dans des proportions comprises entre 0,05 et 1,5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Ces compositions peuvent également contenir d'autres adjuvants cosmétiquement acceptables, tels que par exemple des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de traitement, des agents de conditionnement, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

La composition appliquée sur les cheveux peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquide, de crème, de gel, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Ces compositions peuvent être conditionnées sous pression en flacons aérosols en présence d'un agent propulseur et former des mousses.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

TEINTURE A pH BASIQUE

EXEMPLES 1 à 3

On prépare la composition tinctoriale suivante :

5	. Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,0 g
	. Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol (78% de MA)	5,7 g MA
	. Acide oléique	3,0 g
	. Amine oléique oxyéthylénée à 2 moles d'oxyde d'éthylène, vendue sous la dénomination ETHO-MEEN O12 par la Société AKZO	7,0 g
10	. Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55% de MA	3,0 g MA
	. Alcool oléique	5,0 g
	. Diéthanolamide d'acide oléique	12,0 g
	. Propylèneglycol	3,5 g
15	. Alcool éthylique	7,0 g
	. Dipropylèneglycol	0,5 g
	. Monométhyléther de propylèneglycol	9,0 g
20	. Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35% de MA	0,46 g MA
	. Acétate d'ammonium	0,8 g
	. Antioxydant, séquestrant qs	
25	. Parfum, conservateur qs	
	. Ammoniaque à 20% de NH_3	10,0 g
	. Colorants	x g
30	. Eau déminéralisée qsp	100 g

Au moment de l'emploi, on mélange cette composition, poids pour poids, avec de l'eau oxygénée titrant 20 volumes (6% en poids), de pH 3.

On obtient un mélange de pH indiqué dans le tableau ci-après.

On applique ce mélange sur des cheveux gris à 90% de blancs, naturels ou permanentés, pendant 30 minutes. Après rinçage, lavage au shampooing, rinçage et séchage, les cheveux sont teints dans les nuances indiquées dans le tableau ci-après.

EXEMPLE	1	2	3
3-méthyl para-aminophénol	1 g		1 g
2-méthyl para-aminophénol		0,5 g	
2-hydroxyméthyl para-aminophénol		0,5 g	
2-méthyl 5-aminophénol	1,5 g		
2-méthyl 5-méthylaminophénol			0,8 g
2-méthyl 5-éthylaminophénol			0,8 g
2-méthyl 5-N-(β -hydroxyéthyl)aminophénol		1,5 g	
2-méthoxyméthyl para-aminophénol	0,5 g	0,5 g	1 g
pH du mélange appliqué sur les cheveux	9,7	9,8	9,6
NUANCE OBTENUE :			
. sur cheveux gris naturels à 90% blancs	Blond cuivré irisé		Blond doré cen- dré
. sur cheveux gris permanentés à 90% blancs		Blond foncé cuivré doré	

TEINTURE A pH ACIDEEXEMPLE 4

On prépare la composition tinctoriale suivante :

5	. Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,0 g
	. Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol (78% de MA)	5,7 g MA
	. Acide oléique	3,0 g
	. Amine oléique oxyéthylénée à 2 moles d'oxyde d'éthylène, vendue sous la dénomination ETHO-MEEN O12 par la Société AKZO	7,0 g
10	. Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55% de MA	3,0 g MA
	. Alcool oléique	5,0 g
	. Diéthanolamide d'acide oléique	12,0 g
	. Propylèneglycol	3,5 g
15	. Alcool éthylique	7,0 g
	. Dipropylèneglycol	0,5 g
	. Monométhyléther de propylèneglycol	9,0 g
20	. Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35% de MA	0,46 g MA
	. Acétate d'ammonium	0,8 g
	. Antioxydant, séquestrant qs	
25	. Parfum, conservateur qs	
	. Monoéthanolamine	0,8 g
	. Colorants	x g
	. Eau déminéralisée qsp	100 g

30

Le pH de la composition tinctoriale de l'exemple 4 avant mélange est de 8,8.

Au moment de l'emploi, on mélange la composition tinctoriale poids pour poids avec de l'eau oxygénée titrant 20 volumes (6% en poids) et dont le pH est ajusté à 1,4 par 1,7 g d'acide ortho-phosphorique pour 100 g d'eau oxygénée.

35 On obtient un mélange dont le pH est indiqué dans le tableau ci-après.

On applique ce mélange sur les cheveux pendant 30 minutes. Après rinçage, lavage au shampoing, rinçage et séchage, les cheveux sont teints dans la nuance indiquée dans le tableau ci-après.

40

Exemple	4
3-méthyl p-aminophénol	0,8 g
2-méthyl 5-aminophénol	0,5 g
2-éthoxyméthyl p-aminophénol, chlorhydrate	0,5 g
2-(β-hydroxyéthoxy)méthyl p-aminophénol, chlorhydrate	0,5 g
pH du mélange	7
NUANCE OBTENUE :	
. sur cheveux gris naturels à 90% blancs	Blond irisé cuivré

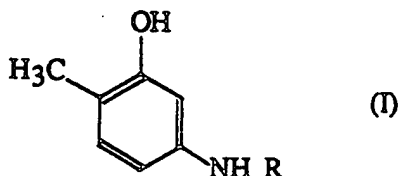
50

Revendications

1. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les ch -

veux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

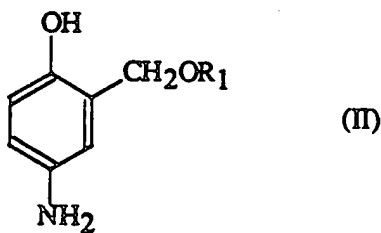
- au moins un précurseur de colorant d'oxydation choisi parmi le 3-méthyl para-aminophénol, le 2-méthyl para-aminophénol et le 2-hydroxyméthyl para-aminophénol, et leurs sels d'addition avec un acide;
- au moins un coupleur choisi parmi les 2-méthyl 5-aminophénols de formule (I) :



dans laquelle R désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou éthyle, ou un groupement β -hydroxyéthyle ou γ -hydroxypropyle.

et leurs sels d'addition avec un acide; et

- au moins, à titre de précurseur de colorant d'oxydation, un para-aminophénol 2-substitué de formule (II) suivante :



dans laquelle R_1 représente un radical alkyle en C_1-C_6 , hydroxyalkyle en C_1-C_6 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , halogénoalkyle en C_1-C_6 , aminoalkyle en C_2-C_4 ou aminoalkyle en C_2-C_4 dont l'amine peut être mono- ou disubstituée par un groupement alkyle en C_1-C_4 ou substituée par un groupement dihydroxyalkyle en C_3-C_4 ;

ou l'un de ses sels d'addition avec un acide.

2. Composition tinctoriale selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le précurseur de colorant d'oxydation de type para-aminophénol est le 3-méthyl para-aminophénol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide.
3. Composition tinctoriale selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le coupleur est choisi parmi le 2-méthyl 5-aminophénol, le 2-méthyl 5-N(β -hydroxyéthyl)aminophénol, le 2-méthyl 5-méthylaminophénol, le 2-méthyl 5-éthylaminophénol et l'un de leurs sels d'addition avec un acide.
4. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le para-aminophénol 2-substitué de formule (II) est le 2-méthoxyméthyl para-aminophénol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide.
5. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les sulfates, les bromhydrates et les tartrates.
6. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le 3-méthyl para-aminophénol, le 2-méthyl para-aminophénol et le 2-hydroxyméthyl para-aminophénol ou leurs sels, sont présents dans une concentration totale de 0,01 à 4% en poids, et de préférence de 0,1 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.
7. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que les 2-méthyl

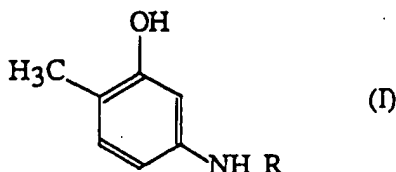
5-aminophénols de formule (I) ou leurs sels, sont présents à une concentration totale de 0,05 à 5% en poids, et de préférence de 0,1 à 3,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

- 5 8. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le para-aminophénol 2-substitué de formule (II) ou ses sels est présent à une concentration de 0,05 à 4% en poids, et de préférence de 0,2 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 10 9. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que les précurseurs de colorants d'oxydation et les coupleurs sont présents dans une concentration totale de 0,15 à 10% en poids, et de préférence de 0,4 à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 15 11. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'elle contient d'autres coupleurs choisis parmi les composés benzéniques portant au moins 2 substitutions hydroxy et/ou amino éventuellement modifié en position méta l'une par rapport à l'autre et différents des 2-méthyl 5-aminophénols de formule (I); l' α -naphтол; les dérivés indoliques; les composés β -cétoniques; les pyrazolones; ainsi que leurs sels.
- 20 12. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs choisis parmi les colorants azoïques, anthraquinoniques et les dérivés nitrés de la série benzénique.
- 25 13. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un adjuvant choisi parmi les agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges en des proportions comprises entre 0,5 et 55% en poids, les solvants organiques en des proportions comprises entre 1 et 40% en poids, les agents épaississants en des proportions comprises entre 0,05 et 1,5% en poids, les proportions étant calculées par rapport au poids total de la composition, les agents de pénétration, les agents séquestrants, les parfums, les tampons, les agents dispersants, les agents de conditionnement, les agents filmogènes, les agents conservateurs et les agents opacifiants.
- 30 14. Agent de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux composants : un composant (A) constitué par une composition de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, et un composant (B) comprenant un agent oxydant dans un milieu approprié pour la teinture.
- 35 15. Agent de teinture selon la revendication 14, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les perborates et les persulfates.
- 40 16. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres une composition tinctoriale (A) selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, et à révéler la couleur en milieu acide ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant ajouté juste au moment de l'emploi à cette composition ou présent dans une composition (B) appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.
- 45 17. Procédé de teinture selon la revendication 16, caractérisé par le fait qu'on mélange au moment de l'emploi la composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 avec une solution oxydante en une quantité suffisante pour développer une coloration, puis on applique le mélange obtenu sur les fibres, on laisse poser pendant 5 à 40 minutes, de préférence 15 à 30 minutes, puis on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.
- 50 18. Dispositif à plusieurs compartiments ou kit de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13, et le second compartiment renferme la composition (B) comprenant un agent oxydant dans un milieu approprié pour la teinture.
- 55

Claims

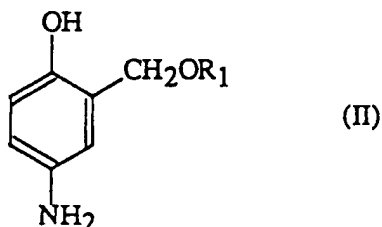
1. Dyeing composition for keratinous fibres, in particular for human keratinous fibres such as hair, characterized in that it comprises, in a suitable medium for dyeing:

- at least one oxidation dye precursor chosen from 3-methyl-para-aminophenol, 2-methyl-para-aminophenol and 2-hydroxymethyl-para-aminophenol, and their addition salts with an acid;
- at least one coupling agent chosen from the 2-methyl-5-aminophenols of formula (I):



in which R denotes a hydrogen atom, a methyl or ethyl radical or a β -hydroxyethyl or γ -hydroxypropyl group, and their addition salts with an acid; and

- as oxidation dye precursor, at least one 2-substituted para-aminophenol of formula (II) below:



in which R₁ represents a C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ hydroxyalkyl, C₂-C₆ polyhydroxyalkyl, C₁-C₆ haloalkyl or C₂-C₄ aminoalkyl radical or a C₂-C₄ aminoalkyl radical in which the amine may be mono- or disubstituted with a C₁-C₄ alkyl group or substituted with a C₃-C₄ dihydroxyalkyl group; or one of its addition salts with an acid.

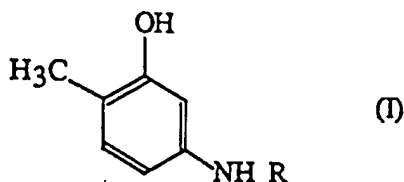
2. Dyeing composition according to Claim 1, characterized in that the oxidation dye precursor of para-aminophenol type is 3-methyl-para-aminophenol or one of its addition salts with an acid.
3. Dyeing composition according to Claim 2, characterized in that the coupling agent is chosen from 2-methyl-5-aminophenol, 2-methyl-5-N-(β -hydroxyethyl)-aminophenol, 2-methyl-5-methylaminophenol, 2-methyl-5-ethylaminophenol, and one of their addition salts with an acid.
4. Dyeing composition according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the 2-substituted para-aminophenol of formula (II) is 2-methoxymethyl-para-aminophenol, or one of its addition salts with an acid.
5. Dyeing composition according to any one of Claims 1 to 4, characterized in that the addition salts with an acid are chosen from hydrochlorides, sulphates, hydrobromides and tartrates.
6. Dyeing composition according to any one of Claims 1 to 5, characterized in that 3-methyl-para-aminophenol, 2-methyl-para-aminophenol and 2-hydroxymethyl-para-aminophenol or their salts are present in a total concentration of 0.01% to 4% by weight and preferably from 0.1 to 2% by weight relative to the total weight of the composition.
7. Dyeing composition according to any one of Claims 1 to 6, characterized in that the 2-methyl-5-aminophenols of formula (I) or their salts are present at a total concentration of 0.05 to 5% by weight and preferably from 0.1 to 3.5% by weight relative to the total weight of the composition.
8. Dyeing composition according to any one of Claims 1 to 7, characterized in that the 2-substituted para-aminophenol of formula (II) or its salts is present in a concentration of 0.05 to 4% by weight and preferably from 0.2 to 2% by

weight relative to the total weight of the composition.

9. Dyeing composition according to any one of Claims 1 to 8, characterized in that the oxidation dye precursors and the coupling agents are present in a total concentration of 0.15 to 10% by weight and preferably from 0.4 to 7% by weight relative to the total weight of the composition.
10. Dyeing composition according to any one of Claims 1 to 9, characterized in that it has a pH between 3 and 10.5.
11. Dyeing composition according to any one of Claims 1 to 10, characterized in that it contains other coupling agents chosen from benzene compounds bearing at least 2 hydroxyl and/or optionally modified amino substitutions in a meta position with respect to each other and which are different from the 2-methyl-5-aminophenols of formula (I); α -naphthol; indole derivatives; β -keto compounds; pyrazolones; as well as their salts.
12. Dyeing composition according to any one of Claims 1 to 11, characterized in that it additionally contains direct dyes chosen from azo and anthraquinone dyes and nitro derivatives from the benzene series.
13. Dyeing composition according to any one of Claims 1 to 12, characterized in that it additionally contains at least one adjuvant chosen from anionic, cationic, nonionic and amphoteric surface-active agents or their mixtures in proportions between 0.5 and 55% by weight, organic solvents in proportions between 1 and 40% by weight, thickening agents in proportions between 0.1 and 5% by weight, and antioxidants in proportions between 0.05 and 1.5% by weight, the proportions being calculated relative to the total weight of the composition, penetration agents, sequestering agents, perfumes, buffers, dispersing agents, conditioning agents, film-forming agents, preservatives and opacifying agents.
14. Dyeing agent for keratinous fibres and in particular for human keratinous fibres such as hair, characterized in that it contains at least two components: a component (A) consisting of a dyeing composition according to any one of Claims 1 to 13, and a component (B) comprising an oxidizing agent in a suitable medium for dyeing.
15. Dyeing agent according to Claim 14, characterized in that the oxidizing agent is chosen from hydrogen peroxide, urea peroxide, alkali metal bromates, perborates and persulphates.
16. Method of dyeing keratinous fibres and in particular human keratinous fibres such as hair, characterized in that it consists in applying to the fibres a dyeing composition (A) according to any one of Claims 1 to 13, and in developing the colour in an acidic or alkaline medium using an oxidizing agent which is added just at the moment of use to this composition or which is present in a composition (B) which is applied simultaneously or sequentially in a separate manner.
17. Method of dyeing according to Claim 16, characterized in that the dyeing composition according to any one of Claims 1 to 13 is mixed at the time of use with an oxidizing solution in a sufficient amount to develop a colouration, the mixture obtained is then applied to the fibres, it is left to stand for 5 to 40 minutes, preferably 15 to 30 minutes, and is then rinsed, washed with shampoo, rinsed again and dried.
18. Device containing several compartments or dyeing kit, characterized in that it contains at least two compartments, a first compartment of which contains the composition (A) as defined in any one of Claims 1 to 13, and the second compartment contains the composition (B) comprising an oxidizing agent in a suitable medium for dyeing.

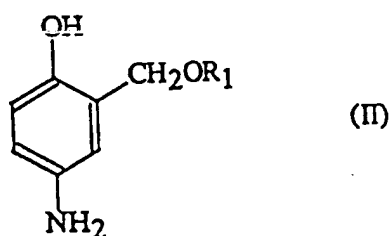
Patentansprüche

1. Färbzusammensetzung für keratinische Fasern, insbesondere für menschliche keratinische Fasern wie die Haare, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem zur Färbung geeigneten Medium enthält:
 - mindestens eine Oxidationsfarbstoff-Vorstufenverbindung, ausgewählt aus 3-Methyl-p-aminophenol, 2-Methyl-p-aminophenol und 2-Hydroxymethyl-p-aminophenol sowie aus deren Additionssalzen mit einer Säure;
 - mindestens einen Kuppler, ausgewählt aus den 2-Methyl-5-aminophenolen der Formel (I):



10 worin R ein Wasserstoffatom, einen Methyl- oder Ethylrest oder eine β -Hydroxyethyl- oder γ -Hydroxypropylgruppe bedeutet, und aus deren Additionssalzen mit einer Säure; und

15 - mindestens, als OXidationsfarbstoff-Vorstufenverbindung, ein 2-substituiertes p-Aminophenol der folgenden Formel (II):



30 worin R₁ einen C₁₋₆-Alkyl-, C₁₋₆-Hydroxyalkyl-, C₂₋₆-Polyhydroxy-alkyl-, C₁₋₆-Halogenalkyl-, C₂₋₄-Aminoalkyl- oder einen C₂₋₄-Aminoalkylrest darstellt, dessen Aminogruppe mit einer C₁₋₄-Alkylgruppe mono- oder disubstituiert oder mit einer C₃₋₄-Dihydroxyalkylgruppierung substituiert sein kann;

oder eines seiner Additionssalze mit einer Säure.

2. Färbzusammensetzung gemäß Anspruch 1,
35 dadurch **gekennzeichnet**, daß die Oxidationsfarbstoff-Vorstufenverbindung vom p-Aminophenol-Typ das 3-Methyl-p-aminophenol oder eines seiner Additionssalze mit einer Säure ist.
3. Färbzusammensetzung gemäß Anspruch 2,
40 dadurch **gekennzeichnet**, daß der Kuppler aus 2-Methyl-5-aminophenol, 2-Methyl-5-N-(β -hydroxyethyl)aminophenol, 2-Methyl-5-methylaminophenol, 2-Methyl-5-ethylaminophenol und aus einem von deren Additionssalzen mit einer Säure ausgewählt ist.
4. Färbzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3,
45 dadurch **gekennzeichnet**, daß das 2-substituierte p-Aminophenol der Formel (II) das 2-Methoxymethyl-p-aminophenol oder eines seiner Additionssalze mit einer Säure ist.
5. Färbzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch **gekennzeichnet**, daß die Säureadditionssalze aus Hydrochloriden, Sulfaten, Hydrobromiden und aus Tartraten ausgewählt sind.
- 50 6. Färbzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch **gekennzeichnet**, daß das 3-Methyl-p-aminophenol, das 2-Methyl-p-aminophenol und das 2-Hydroxymethyl-p-aminophenol oder deren Salze in einer Gesamtkonzentration von 0,01 bis 4 und vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.% vorhanden sind, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.
- 55 7. Färbzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch **gekennzeichnet**, daß die 2-Methyl-5-aminophenole der Formel (I) oder deren Salze in einer Gesamtkonzentration von 0,05 bis 5 und vorzugsweise von 0,1 bis 3,5 Gew.% vorhanden sind, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

8. Färbzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß das 2-substituierte p-Aminophenol der Formel (II) oder seine Salze in einer Kon-
zentration von 0,05 bis 4 und vorzugsweise von 0,2 bis 2 Gew.% vorhanden sind, bezogen auf das Gesamtgewicht
der Zusammensetzung.
9. Färbzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsfarbstoff-Vorstufenverbindungen und die Kuppler in einer Gesamt-
konzentration von 0,15 bis 10 und vorzugsweise von 0,4 bis 7 Gew.% vorhanden sind, bezogen auf das Gesamt-
gewicht der Zusammensetzung.
10. Färbzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert von 3 bis 10,5 aufweist.
11. Färbzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, daß sie weitere Kuppler enthält, die aus benzolischen Verbindungen, die mindestens
zwei Hydroxy- und/oder Amino-Substitutionen aufweisen und in m-Position zueinander gegebenenfalls modifiziert
sind, wobei sie sich von den 2-Methyl-5-aminophenolen der Formel (I) unterscheiden, aus α -Naphthol, Indolderiva-
ten, β -Ketoverbindungen und aus Pyrazolonen sowie aus deren Salzen ausgewählt sind.
12. Färbzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, daß sie ausserdem Direktfarbstoffe enthält, ausgewählt aus Azo-, Anthrachinon-Farb-
stoffen und aus nitrierten Benzolderivaten.
13. Färbzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß sie ausserdem mindestens einen Hilfsstoff enthält, ausgewählt aus anionischen,
kationischen, nicht-ionischen und amphoteren oberflächenaktiven Mitteln oder aus deren Mischungen, in Mengen-
anteilen von 0,5 bis 55 Gew.%, aus organischen Lösungsmitteln in Mengenanteilen von 1 bis 40 Gew.%, aus Ver-
dickungsmitteln in Mengenanteilen von 0,1 bis 5 Gew.%, aus Antioxidantien in Mengenanteilen von 0,05 bis 1
Gew.%, wobei die Mengenanteile bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung berechnet sind, aus
Eindringmitteln, Sequestriermitteln, Parfüm-Produkten, Puffern, Dispergiermitteln, Konditionierungsmitteln, filmbilden-
den Mitteln, Konservierungsmitteln und aus opak machenden Mitteln.
14. Mittel zur Färbung keratinischer Fasern und insbesondere menschlicher keratinischer Fasern wie der Haare,
dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens zwei Bestandteile aufweist: einen Bestandteil (A) aus einer Färb-
zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 und einen Bestandteil (B), der ein oxidierendes Mittel in
einem zur Färbung geeigneten Medium enthält.
15. Färbemittel gemäß Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierende Mittel aus Wasserstoffperoxid, Harnstoffperoxid, Alkalimetallbro-
maten, Perboraten und aus Persulfaten ausgewählt ist.
16. Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern und insbesondere menschlicher keratinischer Fasern wie der Haare,
dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Fasern eine Färbzusammensetzung (A) gemäß einem der Ansprüche
1 bis 13 aufbringt und die Farbe in saurem oder alkalischen Milieu mit einem oxidierenden Mittel sich entwickeln
läßt, das zum Zeitpunkt der Anwendung dieser Zusammensetzung zugegeben wird oder in einer Zusammenset-
zung (B) vorliegt, die gleichzeitig oder aufeinanderfolgend in getrennter Weise aufgebracht und angewandt wird.
17. Färbverfahren gemäß Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet, daß man zum Zeitpunkt der Anwendung die Färbzusammensetzung gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 13 mit einer oxidierenden Lösung in einer zur Entwicklung einer Färbung ausreichenden Menge
vermischt, dann die erhaltene Mischung auf die Fasern aufbringt, das Ganze 5 bis 40 und vorzugsweise 15 bis 30
Minuten lang verweilen läßt, daß man dann die Haare spült, unter Schamponieren wäscht, erneut spült und sie
trocknet.
18. Vorrichtung aus mehreren Teilen oder Kit zur Färbung,
dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens zwei Teile umfassen, deren erster Teil die in jedem der Ansprüche
1 bis 13 definierte Zusammensetzung (A) und deren zweiter Teil die Zusammensetzung (B) aufweisen, die ein oxi-
dierendes Mittel in einem zur Färbung geeigneten Medium enthält.